

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189012

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02  
4/86  
8/10

H 0 1 M 8/02  
4/86  
8/10

E  
M  
T

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-355383

(22) 出願日 平成8年(1996)12月20日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 川原 竜也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

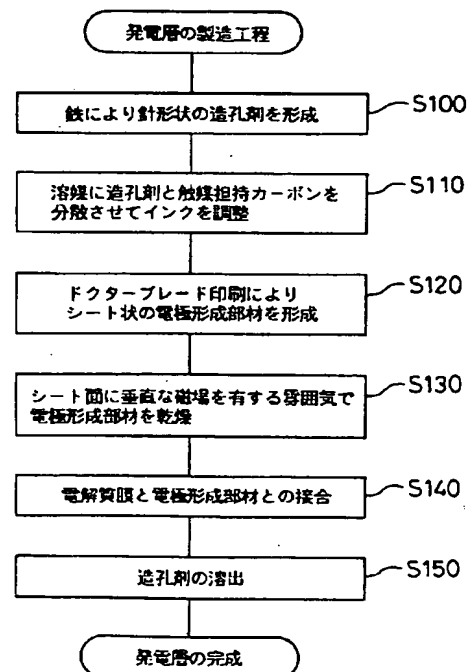
(74) 代理人 弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池用の電極および発電層並びにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 十分なガス透過性と導電性を有する電極と電解質膜との接合体を製造する。

【解決手段】 鉄により針状の造孔剤を形成すると共に (S100)、これを触媒を担持したカーボン微粒子と共に溶媒に分散させてペースト状のインクとし (S110)、シート状の電極形成部材を形成する (S120)。形成した電極形成部材はシート面に対して垂直な方向の磁界を作用させた状態で乾燥させ (ステップS130)、乾燥させた電極形成部材を電解質膜の両面にホットプレス法により接合し (S140)、得られた接合体を希硫酸で煮沸して造孔剤を溶出させて (S150)、電極と電解質膜との接合体である発電層を完成する。発電層の電極には長手方向が表面に対して垂直な配向性をもった複数の細孔が形成されるから、電極は十分なガス透過性と導電性とを有するものとなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池用の電極であって、触媒を担持したカーボン粒子を混在し、長手方向に所定の配向性をもった複数の細孔を有する電極。

【請求項 2】 前記細孔は、長手方向を有する 3 次元構造の細孔である請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】 長手方向に配向性をもたない複数の細孔を更に有する請求項 1 記載の電極。

【請求項 4】 前記所定の配向性は、前記細孔の長手方向が電極の厚さ方向である請求項 1 ないし 3 いずれか記載の電極。

【請求項 5】 燃料電池用の電極の製造方法であって、所定の場を作用させたとき長手方向が該所定の場に基づいて所定方向に配向する性質を有し所定の溶液に溶解可能な材料により長手形状の造孔剤を形成する造孔剤形成工程と、

該形成された造孔剤と触媒を担持したカーボン粒子とを所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、

該調整されたインクによりシート状の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、

該形成された電極形成部材に対して所定の角度をもって前記所定の場を作用させる場作用工程と、

該所定の場を作用させた電極形成部材に含まれる溶媒を乾燥させる乾燥工程と、

該乾燥させた電極形成部材を前記所定の溶液に浸漬して前記造孔剤を溶出させる溶出工程とを備える電極の製造方法。

【請求項 6】 前記場作用工程と前記乾燥工程は、前記形成された電極形成部材に所定の角度をもって前記所定の場を作用させた状態で該電極形成部材に含まれる溶媒を乾燥させることにより同時に行う工程である請求項 5 記載の電極の製造方法。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 記載の電極の製造方法であって、

前記所定の場は所定方向の磁界を形成する磁場であり、前記性質は強磁性である電極の製造方法。

【請求項 8】 請求項 5 または 6 記載の電極の製造方法であって、

前記所定の場は所定方向の電界を形成する電場であり、前記性質は強誘電性である電極の製造方法。

【請求項 9】 前記造孔剤形成工程は、前記材料により長手方向を有する 3 次元構造の造孔剤を形成する工程である請求項 5 ないし 8 いずれか記載の電極の製造方法。

【請求項 10】 請求項 5 ないし 8 いずれか記載の電極の製造方法であって、

前記所定の溶液に溶解可能な材料により第 2 の造孔剤を形成する第 2 造孔剤形成工程を備え、

前記インク調整工程は、前記造孔剤と前記第 2 の造孔剤と触媒を担持したカーボン粒子とを所定の溶媒に分散さ

せてインクを調整する工程である電極の製造方法。

【請求項 11】 電解質膜と、該電解質膜を挟持する 2 つの電極とを備える燃料電池用の発電層であって、前記電極は、触媒を担持した複数のカーボン粒子を混在し、長手方向に所定の配向性をもった複数の細孔を有する発電層。

【請求項 12】 前記電極の細孔は、長手方向を有する 3 次元構造の細孔である請求項 11 記載の発電層。

【請求項 13】 前記電極は、更に、長手方向に配向性をもたない複数の細孔を有する請求項 11 記載の発電層。

【請求項 14】 前記所定の配向性は、前記細孔の長手方向が電極の厚さ方向である請求項 11 ないし 13 いずれか記載の発電層。

【請求項 15】 燃料電池用の発電層の製造方法であって、

所定の場を作用させたとき長手方向が該所定の場に基づいて所定方向に配向する性質を有し所定の溶液に溶解可能な材料により長手形状の造孔剤を形成する造孔剤形成工程と、

該形成された造孔剤と触媒を担持したカーボン粒子とを所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、

該調整されたインクによりシート状の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、

該形成された電極形成部材に対して所定の角度をもって前記所定の場を作用させる場作用工程と、

該所定の場を作用させた電極形成部材に含まれる溶媒を乾燥させる乾燥工程と、

該乾燥させた電極形成部材を電解質膜の両面に接合して発電層形成部材を形成する発電層形成部材形成工程と、

該形成された発電層形成部材を前記所定の溶液に浸漬して該発電層形成部材の前記電極形成部材から前記造孔剤を溶出させる溶出工程とを備える発電層の製造方法。

【請求項 16】 前記場作用工程と前記乾燥工程は、前記形成された電極形成部材に所定の角度をもって前記所定の場を作用させた状態で該電極形成部材に含まれる溶媒を乾燥させることにより同時に行う工程である請求項 15 記載の発電層の製造方法。

【請求項 17】 請求項 15 または 16 記載の発電層の製造方法であって、

前記所定の場は所定方向の磁界を形成する磁場であり、前記性質は強磁性である発電層の製造方法。

【請求項 18】 請求項 15 または 16 記載の発電層の製造方法であって、

前記所定の場は所定方向の電界を形成する電場であり、前記性質は強誘電性である発電層の製造方法。

【請求項 19】 前記造孔剤形成工程は、前記材料により長手方向を有する 3 次元構造の造孔剤を形成する工程である請求項 15 ないし 18 いずれか記載の発電層の製

造方法。

【請求項 20】 請求項 15 ないし 18 いずれか記載の電極の製造方法であって、

前記所定の溶液に溶解可能な材料により第 2 の造孔剤を形成する第 2 造孔剤形成工程を備え、

前記インク調整工程は、前記造孔剤と前記第 2 の造孔剤と触媒を担持したカーボン粒子とを所定の溶媒に分散させてインクを調整する工程である発電層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池用の電極および発電層並びにその製造方法に関し、詳しくは、燃

カソード反応（酸素極）： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \cdots (1)$

アノード反応（燃料極）： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \cdots (2)$

【0004】 この反応を連続的にかつ円滑に行なうためには、酸素極では生成する水を速やかに排除すると共に酸化ガスを連続的に供給する必要がある、燃料極では生成した水素イオンを水和により電解質膜中にスムーズに拡散するための水と燃料ガスとを連続的に供給する必要がある。このほか、接触抵抗を小さくし効率の良い燃料電池とするために、電解質膜と両電極とを密着する必要がある。

【0005】 従来、こうした要求に応える燃料電池用の電極の製造方法としては、亜鉛、アルミニウム、クロム等の金属あるいはこれらの金属塩などの無機塩の粉末を造孔剤として用いて触媒を担持したカーボンを混在するシート状の電極部材を形成し、この形成した電極部材を溶液に浸漬して内部の造孔剤を溶出させて除去することにより内部に複数の細孔を有する電極を製造する方法が提案されている（例えば、特開平 6-36771 号公報や特開平 6-203852 号公報など）。

【0006】 また、燃料電池用の発電層の製造方法としては、上述の従来例の燃料電池用の電極の製造方法における電極部材を溶液に浸漬して電極部材内の造孔剤を溶出させる工程の前に、電極部材と高分子電解質膜とを接合して一体化させる方法が提案されている（例えば、特開平 6-203852 号公報など）。このように高分子電解質膜と接合した後に造孔剤を溶出することにより、接合の際に電極の細孔がつぶれるのを防止している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記製造方法では、電極に十分なガスの透過性を確保しようとすると、電極内に必要以上の空間を形成されて、燃料電池の性能を低下させたり、電極を脆弱なものにしてしまうといった問題があった。粒状の金属あるいは金属塩を造孔剤として用いると、形成される細孔は、造孔剤の形状である略球状の空孔を連通した形状となる。このため、細孔の径は、その長さ方向に大きく変化し、一定とならない。電極におけるガスの透過性は、電極に形成される細孔の径に依存するから、細孔の径が大きく変化する

料電池に用いられる電極および燃料電池に用いられ電解質膜とこれを挟持する 2 つの電極とを備える発電層並びにこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池、例えば、固体高分子型燃料電池では、電解質膜を挟んで対峙する 2 つの電極（酸素極と燃料極）に、水素を含有する燃料ガスと酸素を含有する酸化ガスとをそれぞれ供給することにより、次式

(1) および式 (2) に示す反応が行なわれ、物質の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。

【0003】

る電極では、十分なガスの透過性を得ようとする、その内部に必要以上の空間を形成することになる。こうした必要以上の空間は、電極の導電面積を減少させてその導電性を低下させると共に、電極を脆弱なものにする。

【0008】 本発明の燃料電池用の電極およびその製造方法は、こうした問題を解決し、十分なガス透過性と導電性とを有する電極とその製造方法とを提供することを目的の一つとする。また、本発明の燃料電池用の発電層およびその製造方法は、電解質膜の性能を高く維持した状態で十分なガス透過性と導電性とを有する電極を備える発電層とその製造方法とを提供することを目的の一つとする。

【0009】 なお、出願人は、上述の目的の一部を達成するために、本発明とは異なる発明として、水溶性の短繊維を造孔剤として用いて電極部材を形成し、電極部材を水に浸漬して内部の造孔剤を溶出させて除去することにより十分なガス透過性と導電性とを有する電極を製造する方法や、電極部材を水に浸漬して内部の造孔剤を溶出させる前に、電極部材を電解質膜と接合して一体化することにより十分なガス透過性と導電性とを有する 2 つの電極を有する発電層を製造する方法を提案している（特開平 8-180879 号公報）。

【0010】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】 本発明の燃料電池用の電極や発電層およびこれらの製造方法は、上述の目的の少なくとも一部を達成するために以下の手段を採った。

【0011】 本発明の燃料電池用の電極は、触媒を担持したカーボン粒子を混在し、長手方向に所定の配向性をもった複数の細孔を有することを要旨とする。

【0012】 この本発明の電極によれば、長手方向に所定の配向性をもった細孔により所定方向へのガスの透過性をよくすることができる。こうした電極を用いることにより、燃料電池における電気化学反応を連続してスムーズに行わせることができる。

【0013】 こうした本発明の電極において、前記細孔

は、長手方向を有する 3 次元構造の細孔であるものとする。こうすれば、長手方向へのガスの透過性をよくすることができるだけでなく、長手方向とは異なる方向へのガスの拡散性もよくすることができる。

【0014】また、本発明の電極において、長手方向に配向性をもたない複数の細孔を更に有するものとする。こうすれば、長手方向に配向性をもつ細孔による長手方向へのガスの透過性をよくすることができるだけでなく、長手方向に配向性をもたない複数の細孔により他の方向へのガスの拡散性もよくすることができる。

【0015】これらの本発明の電極において、前記所定の配向性は、前記細孔の長手方向が電極の厚さ方向であるものとする。こうすれば、電極の厚さ方向へのガスの透過性をよくすることができる。

【0016】本発明の燃料電池用の電極の製造方法は、所定の場を作用させたとき長手方向が該所定の場に基づいて所定方向に配向する性質を有し所定の溶液に溶解可能な材料により長手形状の造孔剤を形成する造孔剤形成工程と、該形成された造孔剤と触媒を担持したカーボン粒子とを所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、該調整されたインクによりシート状の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、該形成された電極形成部材に対して所定の角度をもって前記所定の場を作用させる場作用工程と、該所定の場を作用させた電極形成部材に含まれる溶媒を乾燥させる乾燥工程と、該乾燥させた電極形成部材を前記所定の溶液に浸漬して前記造孔剤を溶出させる溶出工程とを備えることを要旨とする。

【0017】この本発明の電極の製造方法によれば、長手方向に所定の配向性をもった複数の細孔を有する電極を製造することができる。こうして製造された電極によれば、長手方向に所定の配向性をもった細孔により所定の方向へのガスの透過性をよくすることができ、この電極を用いることにより、燃料電池における電気化学反応を連続してスムーズに行わせることができる。なお、

「所定の場」とは、所定方向の何らかの力を作用させることができる場であり、所定方向の磁界を形成する磁場や所定方向の電界を形成する電場あるいは所定方向の重力場などが含まれる。造孔剤を形成する材料は、こうした「所定の場」が所定方向の磁界を形成する磁場のときには強磁性を示す材料であり、「所定の場」が所定方向の電界を形成する電場のときには強誘電性を示す材料である。

【0018】本発明の電極の製造方法において、前記場作用工程と前記乾燥工程は、前記形成された電極形成部材に所定の角度をもって前記所定の場を作用させた状態で該電極形成部材に含まれる溶媒を乾燥させることにより同時に行う工程であるものとする。こともできる。

【0019】また、本発明の電極の製造方法において、

前記造孔剤形成工程は、前記材料により長手方向を有する 3 次元構造の造孔剤を形成する工程であるものとする。こうすれば、長手方向へのガスの透過性に優れているだけでなく、長手方向とは異なる方向への拡散性にも優れた電極を製造することができる。

【0020】さらに、本発明の電極の製造方法において、前記所定の溶液に溶解可能な材料により第 2 の造孔剤を形成する第 2 造孔剤形成工程を備え、前記インク調整工程は、前記造孔剤と前記第 2 の造孔剤と触媒を担持したカーボン粒子とを所定の溶媒に分散させてインクを調整する工程であるものとする。こともできる。こうすれば、長手方向へのガスの透過性に優れているだけでなく、長手方向とは異なる方向への拡散性にも優れた電極を製造することができる。

【0021】本発明の燃料電池用の発電層は、電解質膜と、該電解質膜を挟持する 2 つの電極とを備える燃料電池用の発電層であって、前記電極は、触媒を担持した複数のカーボン粒子を混在し、長手方向に所定の配向性をもった複数の細孔を有することを要旨とする。

【0022】この本発明の発電層によれば、長手方向に所定の配向性をもった細孔を有する電極により燃料ガスや酸化ガスがスムーズに供給されるから、電気化学反応を連続してスムーズに行なうことができる。

【0023】本発明の発電層において、前記細孔は、長手方向を有する 3 次元構造の細孔であるものとする。こうすれば、燃料ガスや酸化ガスの細孔の長手方向への透過性がよくなるだけでなく、長手方向とは異なる方向への拡散性もよくなるから、電極全体により均一に燃料ガスや酸化ガスを供給することができ、電極全体でより均一に電気化学反応を行うことができる。

【0024】また、本発明の発電層において、前記電極は、更に、長手方向に配向性を持たない複数の細孔を有するものとする。こともできる。こうすれば、燃料ガスや酸化ガスの細孔の長手方向への透過性がよくなるだけでなく、長手方向とは異なる方向への拡散性もよくなるから、電極全体により均一に燃料ガスや酸化ガスを供給することができ、電極全体でより均一に電気化学反応を行うことができる。

【0025】これら本発明の発電層において、前記所定の配向性は、前記細孔の長手方向が電極の厚さ方向であるものとする。こともできる。こうすれば、電極の厚さ方向への燃料ガスや酸化ガスの透過性がよくなるから、電気化学反応をよりスムーズに行うことができる。

【0026】本発明の燃料電池用の発電層の製造方法は、所定の場を作用させたとき長手方向が該所定の場に基づいて所定方向に配向する性質を有し所定の溶液に溶解可能な材料により長手形状の造孔剤を形成する造孔剤形成工程と、該形成された造孔剤と触媒を担持したカーボン粒子とを所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、該調整されたインクによりシート状

の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、該形成された電極形成部材に対して所定の角度をもって前記所定の場合を作用させる場作用工程と、該所定の場合を作用させた電極形成部材に含まれる溶媒を乾燥させる乾燥工程と、該乾燥させた電極形成部材を電解質膜の両面に接合して発電層形成部材を形成する発電層形成部材形成工程と、該形成された発電層形成部材を前記所定の溶液に浸漬して該発電層形成部材の前記電極形成部材から前記造孔剤を溶出させる溶出工程とを備えることを要旨とする。

【0027】この本発明の発電層の製造方法によれば、長手方向に所定の配向性をもった複数の細孔を有する電極を備える発電層を製造することができる。こうして製造された発電層によれば、長手方向に所定の配向性をもった細孔を有する電極により燃料ガスや酸化ガスがスムーズに供給されるから、電気化学反応を連続してスムーズに行なうことができる。なお、「所定の場合」とは、所定方向の何らかの力を作用させることができる場であり、所定方向の磁界を形成する磁場や所定方向の電界を形成する電場あるいは所定方向の重力場などが含まれる。造孔剤を形成する材料は、こうした「所定の場合」が所定方向の磁界を形成する磁場のときには強磁性を示す材料であり、「所定の場合」が所定方向の電界を形成する電場のときには強誘電性を示す材料である。

【0028】こうした本発明の発電層の製造方法において、前記場作用工程と前記乾燥工程は、前記形成された電極形成部材に所定の角度をもって前記所定の場合を作用させた状態で該電極形成部材に含まれる溶媒を乾燥させることにより同時に行う工程であるものとすることもできる。

【0029】また、本発明の発電層の製造方法において、前記造孔剤形成工程は、前記材料により長手方向を有する3次元構造の造孔剤を形成する工程であるものとすることもできる。こうすれば、長手方向への燃料ガスや酸化ガスの透過性に優れているだけでなく、長手方向とは異なる方向への燃料ガスや酸化ガスの拡散性にも優れた電極を備える発電層を製造することができる。

【0030】あるいは、本発明の発電層の製造方法において、前記所定の溶液に溶解可能な材料により第2の造孔剤を形成する第2造孔剤形成工程を備え、前記インク調整工程は、前記造孔剤と前記第2の造孔剤と触媒を担持したカーボン粒子とを所定の溶媒に分散させてインクを調整する工程であるものとすることもできる。こうすれば、長手方向への燃料ガスや酸化ガスの透過性に優れているだけでなく、長手方向とは異なる方向への燃料ガスや酸化ガスの拡散性にも優れた電極を備える発電層を製造することができる。

【0031】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。図1は本発明の好適な一実施例で

ある電解質膜12と触媒電極14との接合体である発電層15の製造の様子を例示する工程図であり、図2は図1の工程により製造される発電層15の構造の概略を例示する模式図である。まず、図1の工程図に基づき発電層15の製造の様子について説明する。

【0032】実施例の発電層15の製造は、まず、鉄により半径0.1 $\mu\text{m}$ 、長さ1 $\mu\text{m}$ の針状の造孔剤Fを形成し（工程S100）、形成した造孔剤Fを、造孔剤F1gに対して、触媒Pとしての白金あるいは白金と他の金属との合金の微粒子（平均粒径約1nm）を20wt%担持した触媒担持カーボンCを1g、5wt%パーフルオロカーボンスルホン酸溶液（例えば、アルドリッチケミカル社製のナフィオンソリューション）を10ml、シクロヘキサノールの10mlの割合で混合し、超音波を照射して造孔剤Fおよび触媒担持カーボンCを均一に分散させてペースト状のインクを調整する（工程S110）。なお、超音波の照射による分散は、実施例では市販されている超音波洗浄機を用いて周波数30kHzないし50kHzの超音波を照射することによって行なった。

【0033】続いて、このペースト状のインクをドクターブレード式の印刷装置を用いてテフロンシート上に厚さ30 $\mu\text{m}$ ないし500 $\mu\text{m}$ 好ましくは80 $\mu\text{m}$ ないし300 $\mu\text{m}$ に調整して印刷することによりシート状の電極形成部材17を形成し（工程S120）、形成した電極形成部材17をそのシート面に略垂直な方向の磁界を作用させた状態で40℃ないし100℃好ましくは60℃ないし80℃の温度で真空乾燥することにより、その厚さが1 $\mu\text{m}$ ないし100 $\mu\text{m}$ 好ましくは3 $\mu\text{m}$ ないし10 $\mu\text{m}$ になるまで電極形成部材17中の溶媒を乾燥させる（工程S130）。このように磁界を電極形成部材17に作用させると、電極形成部材17中の造孔剤Fが強磁性の鉄により形成されていることから、その長手方向が磁界の方向となるように配向する。この様子を図3に示す。図3（a）は磁場を作用させる前の電極形成部材17内の造孔剤Fの状態を模式的に示す説明図、図3（b）は磁場を作用させているときの電極形成部材17内の造孔剤Fの状態を模式的に示す説明図、図3（c）は磁場を作用させた状態で溶媒を乾燥させた後の電極形成部材17内の造孔剤Fの状態を模式的に示す説明図である。造孔剤Fは、磁界を作用させる前は、図3（a）に示すように配向性を示さないが、磁界を作用させると、図3（b）に示すようにその磁化作用により長手方向が磁力線の方向を向くようになる。したがって、シート面に略垂直な方向の磁界を作用させた状態で電極形成部材17を乾燥させれば、図3（c）に示すように造孔剤Fの長手方向がシート面に略垂直な方向の配向性をもった乾燥した電極形成部材17とすることができる。なお、実施例では、作用させる磁場としては、単位面積当たりの磁界の強さが100[A/m]ないし1000

〔A/m〕の磁界を作用させた。なお、磁界の強さは、造孔剤Fと触媒担持カーボンCとにより調整されたインクの粘度や造孔剤Fの材質によって定まるものであり、上述の範囲に限られるものでないことはいうまでもない。

【0034】次に、予め希硫酸、過酸化水素水およびイオン交換水で順次煮沸洗浄を行って得られた厚さ10 $\mu$ mないし200 $\mu$ m好ましくは30 $\mu$ mないし100 $\mu$ mの電解質膜12（例えば、デュボン社製商品名「ナフィオン」として販売されているパーフルオロカーボンスルホン酸高分子膜など）を乾燥させた電極形成部材17により印刷面を内側として挟み、サンドイッチ構造とした状態で100℃ないし160℃好ましくは110℃ないし130℃の温度で1MPaないし20MPa好ましくは5MPaないし15MPaの圧力を作用させて接合するホットプレス法によって電解質膜12と電極形成部材17とを接合する（工程S140）。

【0035】こうして得られた電解質膜12と電極形成部材17との接合体からテフロンシートを剥がして造孔剤Fを溶解可能な酸に浸漬して電極形成部材17から造孔剤Fを溶出させ（工程S150）、洗浄、乾燥して、図2に示すような面に対して略垂直な配向性をもった複数の細孔Sを有する2つの触媒電極14と電解質膜12との接合体である発電層15を完成する。なお、実施例では、造孔剤Fを溶解可能な酸としては1規定の希硫酸を用い、この希硫酸による煮沸洗浄とイオン交換水による煮沸洗浄を2回ないし5回程度繰り返すことにより電極形成部材17から造孔剤Fを完全に溶出させた。

【0036】次に、こうして製造された発電層15を用いた燃料電池10について説明する。図4は実施例の発電層15を備える燃料電池10の構成を例示する模式図である。図示するように、燃料電池10は、前述の製造方法により製造された電解質膜12と2つの触媒電極14との接合体である発電層15と、この発電層15を挟持する2つのガス拡散電極16と、発電層15と共にガス拡散電極16をも挟持する集電極20とからなる。

【0037】2つのガス拡散電極16は、表面をポリ四フッ化エチレンでコーティングした炭素繊維と何等処理されていない炭素繊維とを1対1の割合とした糸で織成したカーボクロスにより形成されている。このガス拡散電極16は、炭素繊維にコーティングされたポリ四フッ化エチレンが撥水性を呈することから、ガス拡散電極16の表面全体が水で覆われていることがなく、良好なガス透過性を有する。

【0038】集電極20は、カーボンを圧縮して緻密化しガス不透過とした緻密質カーボンにより形成されており、集電極20のガス拡散電極16と接触する面には、平行に配置された複数のリブ22が形成されている。このリブ22は、ガス拡散電極16とで酸素を含有する酸化ガス（例えば、空気等）または水素を含有する燃料ガ

ス（例えば、メタノール改質ガス等）の流路24を形成する。

【0039】こうして構成された燃料電池10の発電層15と2つのガス拡散電極16とを挟んで対峙する集電極20とガス拡散電極16とにより形成される流路24に、水素を含有する燃料ガスおよび酸素を含有する酸化ガスを供給すれば、電解質膜12を挟んで対峙する2つの触媒電極14に燃料ガスおよび酸化ガスが供給されて、前述の反応式（1）および式（2）に示す電気化学反応が行なわれ、化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換される。

【0040】次に、こうして構成された燃料電池10の性能について従来例の燃料電池と比較して説明する。図5は、実施例の燃料電池10と従来例の燃料電池とにおける電流密度と電圧との関係を例示したグラフであり、図6は従来例の燃料電池の触媒電極の構造を例示する模式図である。図5のグラフ中、曲線Aは実施例の発電層15を備える燃料電池10における電流密度と電圧との関係を示し、曲線Cは金属塩の粒状の造孔剤Zを用いて細孔SCを形成した触媒電極14Cと電解質膜12Cとを接合してなる発電層15C（図6の模式図を参照）を備える燃料電池（従来例の燃料電池）における電流密度と電圧との関係を示す。なお、図中曲線Bについては後述する。

【0041】従来例の燃料電池が備える発電層15Cの触媒電極14Cは、1gの触媒担持カーボンCに対して500mgの平均粒径1 $\mu$ mの炭酸カルシウムの粉末を混合して電極形成部材を形成し、この電極形成部材と実施例の電解質膜12と同一の電解質膜12Cとを実施例の接合条件と同一の条件で接合し、その後、電極形成部材中の炭酸カルシウムを強酸性水溶液により溶出して形成したものである。触媒電極14Cは、粒状の炭酸カルシウムを造孔剤として用いるから、形成される細孔SCは、図6に示すように、平均径1 $\mu$ mの略球形の空孔を小さな径の連通孔で連通したものとなる。触媒電極におけるガスの透過性は細孔の径に依存するから、従来例の触媒電極14Cでは、空孔を連絡する連通孔の径に依存することになり、十分なガス透過性を確保しようとする、その内部に必要以上の空間が形成されてしまう。この結果、触媒電極14Cは、導電面積が小さくなって導電率が低下すると共に脆弱なものとなる。

【0042】一方、実施例の燃料電池10が備える触媒電極14の細孔Sは、磁界を作用させることにより表面に対して略垂直に配向された半径0.1 $\mu$ m、長さ1 $\mu$ mの針状の造孔剤Fによるものであるから、半径が約0.1 $\mu$ m、長さが1 $\mu$ mで表面に対して略垂直なものとなり、ガスの透過に対し必要以上の空間が形成されるものではない。このことは、細孔Sが触媒電極14におけるガスの透過に対してその機能を十分果たすことを意味する。これらのことから、実施例の燃料電池10の性

能を従来例の燃料電池と比較すると、図5に示すように、実施例の燃料電池10は、ガス透過性の影響が大きくなる高電流密度領域で従来例の燃料電池に比して著しい性能の向上が認められる。

【0043】なお、実施例の燃料電池10が従来例の燃料電池に比して良好な性能を示すのは、燃料電池10が備える発電層15の性能の差、即ち触媒電極14の性能の差に基づくのは言うまでもない。

【0044】以上説明した実施例の発電層15の製造方法によれば、表面に対して略垂直な配向性をもった複数の細孔を有する触媒電極14と電解質膜12との接合体である発電層15を製造することができる。

【0045】こうして製造された発電層15によれば、触媒電極14が表面に対して略垂直な配向性をもった複数の細孔を有することにより、より良好なガス透過性と導電性を示すから、発電層15の性能をより高くすることができる。また、こうして製造された発電層15を燃料電池に用いることにより、より性能のよい燃料電池とすることができる。

【0046】実施例の発電層15の製造方法では、鉄により半径0.1 $\mu$ m、長さ1 $\mu$ mの針状に形成された造孔剤Fを用いたが、長手方向を有する3次元的な構造の造孔剤を用いるものとしてもよい。例えば、平均粒径0.1 $\mu$ mの鉄粉末を焼成、粉碎して鉄粉末粒子が5個ないし200個程度、大きさでは0.5 $\mu$ mないし5 $\mu$ m程度に3次元構造に形成された造孔剤を用いるものとしてもよい。こうした3次元構造の造孔剤を用いて電極形成部材を形成し、これをシート面と略垂直な方向の磁界を作用させることにより、造孔剤はその長手方向がシート面と略垂直な方向に揃う。したがって、この3次元構造の造孔剤を用いて実施例の発電層15と同様に発電層を製造すれば、長手方向が表面に略垂直な配向性をもつ3次元構造の複数の細孔を有する触媒電極と電解質膜との接合体である発電層を得ることができる。こうして得られる変形例の発電層の模式図を図7に示す。図示するように、この変形例の発電層は、長手方向が表面に略垂直な配向性をもった細孔SBを有する触媒電極14Bを備えることにより、実施例の発電層15と同様の効果を奏することができ、更に、触媒電極14Bの細孔SBが3次元的に連通していることから、長手方向とは異なる方向へのガスの拡散性をも有するものとすることができる。この変形例の発電層を用いた燃料電池の電流密度と電圧との関係を図5の曲線Bとして示す。図示するように、変形例の発電層を用いた燃料電池は、ガス透過性の影響が大きくなる高電流密度領域で、従来例の燃料電池との比較においてはもとより、実施例の燃料電池10に比しても性能の向上が認められる。

【0047】このように、長手方向が触媒電極の表面に略垂直な配向性を持ち、かつ長手方向とは異なる方向にも連通する細孔を有する触媒電極を得るためには、変形

例の3次元構造の造孔剤Fを用いる手法の他、実施例の針状の造孔剤Fと常磁性で造孔剤Fと同一の溶液に溶解可能な材料により球状、針状、3次元構造、その他の形状に形成された造孔剤とを混ぜて用いるものとしてもよい。実施例の針状の造孔剤Fと鉄により球状に形成された造孔剤F2とを混ぜて用いることによって、表面に対して略垂直な配向性をもつと共にこの方向とは異なる方向にも連通する複数の細孔SDを有する触媒電極14Dと電解質膜12Dとの接合体である変形例の発電層の構成の概略を示す模式図を図8に示す。

【0048】また、実施例の発電層15や変形例の発電層の製造方法では、ペースト状に調整したインクをドクターブレード式の印刷装置を用いてテフロンシート上に印刷することによりシート状の電極形成部材17を形成したが、電解質膜12ヘスクリン印刷などにより直接印刷して形成するものとしたり、テフロンシート上にあるいは電解質膜12上にスプレーにより吹き付けて形成するものなど、種々の方法で形成してもよい。

【0049】実施例の発電層15や変形例の発電層が備える触媒電極では、長手方向が表面に対して略垂直な配向性をもった細孔を有するが、この角度に限られるのではなく、例えば、ガスを透過させたい方向が表面から所定の角度をもっているときには、長手方向が表面に対して所定の角度となる配向性をもった細孔を有するものとしてもよい。こうした触媒電極を備える発電層を製造するには、図1の製造工程の工程S130に代えて、シート面に対して所定の角度の方向の磁界を作用させた状態で電極形成部材17を乾燥させればよい。

【0050】実施例の発電層15や変形例の発電層の製造方法では、電極形成部材17を磁界を作用させた状態で乾燥させたが、電極形成部材17に磁界を作用させて造孔剤Fの長手方向に配向性をもたせ、その後に磁界を作用させずに電極形成部材17を乾燥させる2段階の工程としてもよい。

【0051】実施例の発電層15や変形例の発電層の製造方法では、造孔剤を形成する材料として鉄を用いたが、電解質膜12に影響を与えることがない溶液により溶解可能な強磁性材料であれば如何なるものでもよいから、例えば、鉄と他の金属との合金、コバルトやニッケルあるいはこれらと他の金属との合金などを用いてもよい。

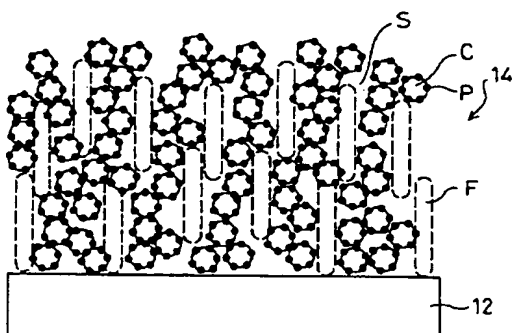
【0052】また、実施例の発電層15や変形例の発電層の製造方法では、強磁性材料により長手形状の造孔剤Fを形成し、電界を作用させることにより電極形成部材17中の造孔剤Fの長手方向に配向性をもたせたが、所定の場を作用させたとき長手方向が所定の場に基づいて所定方向に配向する性質を有し所定の溶液に溶解可能な材料により長手形状の造孔剤を形成し、所定の場に電極形成部材をおくことにより電極形成部材中の造孔剤の長手方向に配向性をもたせるものとしてもよい。例えば、

強誘電性材料により長手形状の造孔剤を形成し、電界を作用させることにより電極形成部材中の造孔剤の長手方向に配向性をもたせるものとしてもよい。また、長手方向に密度分布を有するよう造孔剤を形成し、電極形成部材を所定の重力場（例えば遠心回転機などにより与えられる重力場）に置くことにより電極形成部材中の造孔剤の長手方向に配向性をもたせるものとしてもよい。

【0053】以上、長手方向が表面に対して略垂直な配向性をもった複数の細孔を有する触媒電極 14 と電解質膜 12 との接合体である発電層 15 やその変形例の発電層を製造する方法について説明したが、この発電層 15 や変形例の発電層の製造工程のうち電解質膜 12 と電極形成部材 17 との接合の工程（図 1 の工程 S140）を除くことにより、長手方向が表面に対して略垂直な配向性をもった複数の細孔を有する触媒電極 14 を製造する方法や、変形例の発電層が備える触媒電極を製造する方法とすることができる。こうした触媒電極 14 の製造方法や変形例の発電層が備える触媒電極の製造方法によれば、長手方向が表面に対して略垂直な配向性をもった複数の細孔や、更に長手方向とは異なる方向に連通する細孔を有することにより、その長手方向に対する十分なガス透過性を有すると共に導電性とを備える触媒電極 14 や更にその長手方向とは異なる方向へのガスの拡散性を有する触媒電極を得ることができる。したがって、この触媒電極 14 や変形例の触媒電極を用いることにより、より性能のよい発電層を形成することができると共に、より性能のよい燃料電池を構成することができる。

【0054】以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明はこうした実施の形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

【図 2】



【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の好適な一実施例である電解質膜 12 と触媒電極 14 との接合体である発電層 15 の製造の様子を例示する工程図である。

【図 2】図 1 の工程により製造された発電層 15 の構造の概略を例示する模式図である。

【図 3】電極形成部材 17 中の造孔剤 F が配向される様子を説明する説明図である。

【図 4】実施例の発電層 15 を備える燃料電池 10 の構成を例示する模式図である。

【図 5】実施例の発電層 15 を備える燃料電池 10 と変形例の発電層を備える燃料電池と従来例の燃料電池における電流密度と電圧との関係を例示したグラフである。

【図 6】従来例の燃料電池の発電層 15 C の構造の概略を拡大して示す模式図である。

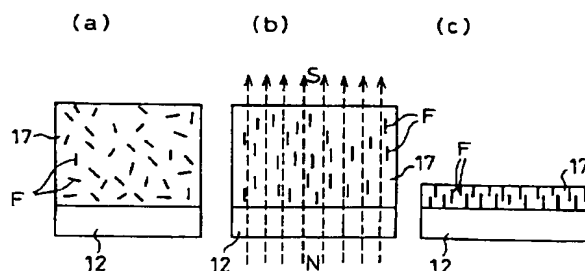
【図 7】変形例の発電層の構造の概略を例示する模式図である。

【図 8】変形例の発電層の構造の概略を例示する模式図である。

【符号の説明】

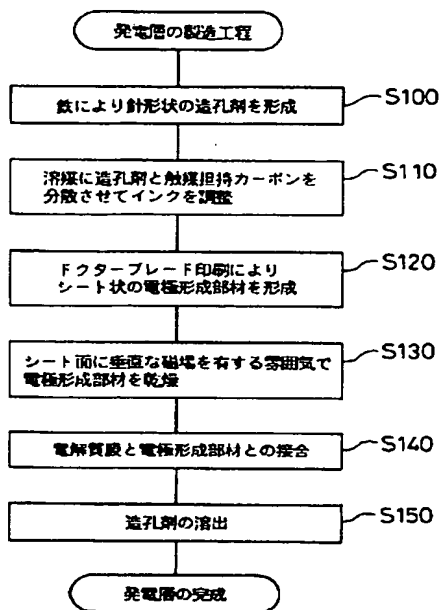
- 10…燃料電池
- 12…電解質膜
- 14…触媒電極
- 15…発電層
- 16…ガス拡散電極
- 17…電極形成部材
- 20…集電極
- 22…リブ
- 24…流路
- C…触媒担持カーボン
- F…造孔剤
- P…触媒
- S…細孔

【図 3】

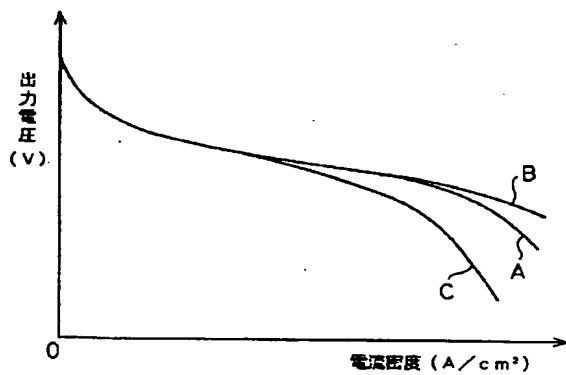




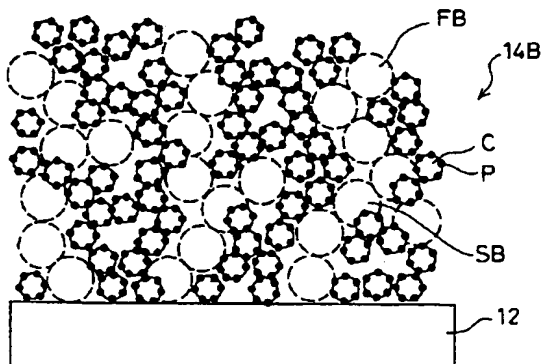
【図1】



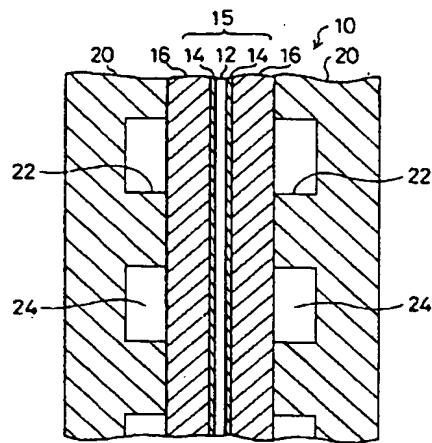
【図5】



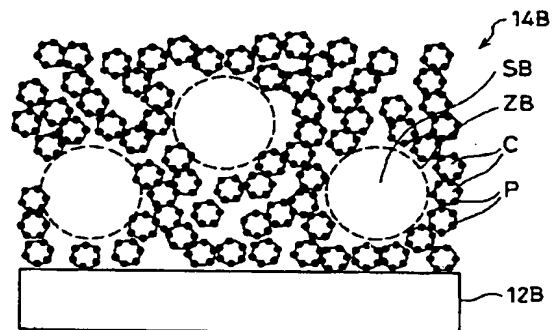
【図7】



【図4】



【図6】



【図8】

